

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑪ DE 29 35 191 A 1

⑩ Int. Cl. 3:

C 10 G 45/00

C 10 L 1/08

DE 29 35 191 A 1

⑩ Aktenzeichen:

P 29 35 191.5-44

⑩ Anmeldetag:

31. 8. 79

⑩ Offenlegungstag:

2. 4. 81

⑩ Anmelder:

Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

⑩ Erfinder:

Eisenlohr, Karl-Heinz, Dr.-Ing., 63072 Dreieich, DE; Simo, Thomas, Dr., 6380 Bad Homburg, DE

⑩ Verfahren zur Gewinnung von Dieselöl

DE 29 35 191 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Gewinnung von Dieselöl durch Aufarbeitung des bei der Schwelung, Hydrierung oder Vergasung von Kohle in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf unter Druck und höherer Temperatur erhaltenen ölichen Produktes oder von Rohphenolen durch destillative Trennung der ölichen Produkte oder des Rohphenols in eine niedrig und in eine höher siedende Fraktion, Abtrennung der unter etwa 200°C siedenden Fraktion und Hydrierung der höher siedenden Fraktion, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst an einem Katalysator, der aus Co, Ni, Mo, W oder aus Gemischen dieser Metalle besteht, die Heteroatome durch Hydrierung entfernt und anschließend an einem Hydrierkatalysator, der Edelmetalle oder Nickel auf einem Träger enthält, die Aromaten in Naphthene überführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Katalysatorsysteme in einem Reaktor übereinander anordnet, daß man das Einsatzmaterial zuerst über den Katalysator aus Co, Ni, Mo, W oder aus Gemischen dieser Metalle und anschließend über den Hydrierkatalysator, der Edelmetalle oder Nickel auf einem Träger enthält, führt und den Wasserstoff im Gegenstrom zum Einsatzmaterial führt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserstoff im Kreislauf führt und aus diesem die schwefelhaltigen Verbindungen entfernt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Katalysatorsysteme in

getrennten Reaktoren anordnet und den Wasserstoff im Gegenstrom durch die beiden Reaktoren führt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserstoff durch den Co, Ni, Mo, W oder deren Gemische enthaltenden Reaktor im Kreislauf führt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Hydrierraaffinat zuerst eine bei etwa 170°C siedende Fraktion, anschließend eine zwischen 140 und 270 °C siedende Fraktion abzieht und den über 260°C siedenden Anteil zum Teil als Kühlmittel in den Reaktor zurückführt und zum anderen Teil mit der zwischen 140 und 270 °C siedenden Fraktion vereinigt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Hydrierraaffinat der Co, Ni, Mo, W oder deren Gemische enthaltenden Stufe zuerst eine unter etwa 170°C siedende Fraktion, anschließend eine zwischen etwa 140 und 270 °C siedende Fraktion abzieht und den über 260°C siedenden Anteil zum Teil als Kühlmittel in den Reaktor zurückführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 4, 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die über 140°C siedende Fraktion der den Katalysator auf Basis Edelmetall oder Ni auf einem Träger enthaltenden Stufe, gegebenenfalls mit einem Teil der über 270°C siedenden Fraktion zuführt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den zurückgeführten Teil der hydrierten Fraktion auf 0,5 bis 2 Teile pro Teil Einsatzprodukt bemisst.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatorbelastung der Co, Ni, Mo, W oder Gemische aus dieser Metalle enthaltenden Stufe auf 0,5 kg/l · h bemäßt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatorbelastung der das Edelmetall oder Ni enthaltenden Stufe auf zwischen 1 und 4 kg/l · h bemäßt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die im Kreislauf geführte Wasserstoffmenge auf zwischen 5 und 2500 Nm³/t bemäßt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei einem Druck zwischen 100 und 250 bar und einer Temperatur zwischen 300 und 500 °C durchführt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1, -4, 5, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck in dem als Katalysator Edelmetall oder Ni enthaltenden Reaktor um 10 bis 100 bar höher bemäßt als in dem Co, Ni, Mo, W oder deren Gemische enthaltenden Reaktor.

130014/0048

ORIGINAL INSPECTED

2935191

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M. 1

27. August 1979
DRLA/LWÜ

Prov. Nr. 8446 LÖ

4

Verfahren zur Gewinnung von Dieselöl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Dieselöl durch Aufarbeitung des bei der Schwelung, Hydrierung oder Vergasung von Kohle in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf unter Druck und höherer Temperatur erhaltenen ölichen Produktes oder von Rohphenolen durch destillative Trennung der ölichen Produkte oder des Rohphenols in eine niedrig und in eine höher siedende Fraktion, Abtrennung der unter etwa 200 °C siedenden Fraktion und Hydrierung der höher siedenden Fraktion.

Zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, die im Dieselölbereich sieden, ist es bekannt, Kohle zu zerkleinern, mit Öl zu vermischen und bei einem Druck von 100 bis 400 bar und Temperaturen von 300 bis 500 °C mit Wasserstoff umzusetzen. Das hydrierte Produkt wird getrennt und flüssige Anteile mit 4 bis 30 C-Atomen pro Molekül zu Motortreibstoffen weiterverarbeitet. Der abgezogene hochschmelzende, pech- und feststoffhaltige Rückstand wird zusammen mit körniger Kohle in eine Korngröße von 30 bis 50 mm im Festbett bei Drücken von 10 bis 100 bar vergast, das Wasserstoff und Kohlenmonoxyd enthaltende Produktgas gekühlt und Teer- und Öl als Kondensat abgezogen und das Gas gereinigt (DE-OS 27 35 829).

Die bei der Veredelung von Steinkohlen durch Schwelung, Vergasung und Hydrierung entstehenden gasförmigen, flüssigen und festen Produkte enthalten Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff in gebundener Form. Die Gase werden nach ihrer Reinigung meistens als Heizgas genutzt oder sie werden in bekannter Weise bei tiefen Temperaturen in ihre Komponenten zerlegt. Die flüssigen Produkte werden meist destillativ in zwei Fraktionen

130014/0048

getrennt. Die leichtsiedende Fraktion, bis etwa 200. - 220 °C siedend, wird in bekannter Weise hydrierend raffiniert. Dieses Verfahren liefert ein Raffinat, das als Otto-Kraftstoff direkt oder nach einer Reformierung abgegeben wird. Das oberhalb etwa 200 °C siedende Destillat mit einem Siedeende von 460 °C bis 500 °C wird ebenfalls einer hydrierenden Raffination unterworfen. Dabei gelingt es, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff bis zu einem gewissen Grad zu entfernen und den Conradson-Test zu verbessern. Die Raffinate können farbstabil und lagerbeständig sein. Sie können aber als Diesalkraftstoff oder als eine Mischkomponente für Dieselöle nicht gebraucht werden, da ihre Zündwilligkeit schlecht ist. Diese liegt, als Cetan-Zahl ausgedrückt, bei 20 bis 30; die Norm liegt bei etwa 50.

Diese mangelhafte Zündwilligkeit kann auch nicht durch Erhöhung des Druckes oder der Temperatur bei der hydrierenden Raffination verbessert werden, weil durch diese Maßnahme die Spaltung zu niedriger als etwa 150 bis 200 °C siedender Produkte gefördert und damit die Ausbeute an raffinierten Diesöl-Faktionen gemindert wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese und andere Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und nach einem einfachen und wirtschaftlichen Verfahren Dieselöle mit hoher Zündwilligkeit herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zuerst an einem Katalysator, der aus Co, Ni, Mo, W oder aus Gemischen dieser Metalle besteht, die Heteroatome durch Hydrierung entfernt und anschließend an einem Hydrierkatalysator, der Edelmetalle oder Nickel auf einem Träger enthält, die Aromaten in Naphthene überführt.

Eine Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß man die

beiden Katalysatorsysteme in einem Reaktor übereinander anordnet, daß man das Einsatzmaterial zuerst über den Katalysator aus Co, Ni, Mo, W oder aus Gemischen dieser Metalle und anschließend über den Hydrierkatalysator, der Edelmetalle oder Nickel auf einem Träger enthält, führt und den Wasserstoff im Gegenstrom zum Einsatzmaterial führt.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung führt man den Wasserstoff im Kreislauf und entfernt aus diesem die schwefelhaltigen Verbindungen.

Nach einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ordnet man die beiden Katalysatorsysteme in getrennten Reaktoren an und führt den Wasserstoff im Gegenstrom durch die beiden Reaktoren.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man den Wasserstoff durch den Co, Ni, Mo, W oder deren Gemische enthaltenden Reaktor im Kreislauf führt.

Mit besonderem Vorteil führt man die Erfindung so durch, daß man aus dem Hydrierraflnat zuerst eine bei etwa 170 °C siedende Fraktion, anschließend eine zwischen 140 und 270 °C siedende Fraktion abzieht und den unter 260 °C siedenden Anteil zum Teil als Kühlmittel in den Reaktor zurückführt und zum anderen Teil mit der zwischen 140 und 270 °C siedenden Fraktion vereinigt.

Nach der Erfindung ist es ferner möglich, daß man aus dem Hydrierraflnat der Co, Ni, Mo, W oder deren Gemische enthaltenden Stufe zuerst eine unter etwa 170 °C siedende Fraktion, anschließend eine zwischen etwa 140 und 270 °C siedende Fraktion abzieht und den über 260 °C siedenden Anteil zum Teil als Kühlmittel in den Reaktor zurückführt.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß man die über 140 °C siedende Fraktion der den Katalysator auf Basis Edelmetall oder Ni auf einem Träger enthaltenden Stufe gegebenenfalls mit einem Teil der unter 270 °C siedenden Fraktion zuführt.

Den zurückgeführten Teil der hydrierten Fraktion bemäßt man im Rahmen der Erfindung auf 0,5 bis 2 Teile pro Teil Einsatzprodukt, während man die Katalysatorbelastung der Co, Ni, Mo, W oder Gemische aus diesen Metallen enthaltenden Stufe mit 0,5 kg/l·h bemäßt.

Für die Katalysatorbelastung der das Edelmetall oder Ni enthaltenden Stufe hat sich ein Wert zwischen 1 und 4 kg/l·h bewährt.

Die im Kreislauf geführte Wasserstoffmenge bemäßt man zweckmäßig auf zwischen 5 und 2500 Nm³/t.

Bevorzugt führt man die Hydrierung bei einem Druck zwischen 100 und 250 bar und einer Temperatur zwischen 300 und 500 °C durch.

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß man den Druck in dem als Katalysator Edelmetall oder Ni enthaltenden Reaktor um 10 bis 100 bar höher bemäßt als in dem Co, Ni, Mo, W oder deren Gemische enthalten Reaktor.

Der für das Verfahren eingestufte Edelmetall-Katalysator, z.B. Platin, wird sehr verdünnt angewendet, wobei an sich bekannte Substanzen, wie Aluminiumoxid, als Träger verwendet werden können.

Durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung der Erfindung, den Hydrierwasserstoff im Gegenstrom zur hydrierten Fraktion zu führen, wird der Platin-Katalysator geschützt. Die Entfernung

130014/0048

ORIGINAL INSPECTED

2935191

von Schwefelwasserstoff und anderen Schwefelverbindungen aus dem den Reaktor verlassenden Gas vor Wiedereintritt in den Hydrierreaktor kann auf an sich bekannte Weise erfolgen.

Ein ganz besonderes Merkmal der Erfindung stellt die Rückführung eines hochsiedenden Anteils des Vorraffinats in den Reaktor zur Kühlung dar. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei Rückführung des gesamten oder des von leichtsiedenden Anteilen gestrippten Vorraffinats, Siedebeginn etwa 150 °C, beträchtliche Anteile des Siedebereichs oberhalb 150 °C bis etwa 240 bis 280 °C gespalten werden.

Hierdurch verringert sich die Ausbeute an Dieselkraftstoff um etwa 3 bis 5 Gew.-% durch Bildung von Gas und Benzin. Als charakteristische Temperaturen für den Siedebeginn des Dieselöls gilt der Bereich oberhalb 140 °C, da der Siedebeginn direkt den Flammpunkt bestimmt. Der Zwischenschnitt liegt im Bereich von 240 bis 280 °C und vorzugsweise bei 260 °C. Im übrigen werden die Reaktionsbedingungen: Temperatur, Druck, Belastung des Katalysators und Rückführrate für das Kühlöl (0,5 bis 2 Teile pro 1 Teil Einsatzprodukt, vorzugsweise 0,5 bis 1 Teil pro 1 Teil Einsatzprodukt) so eingestellt, daß 90 Vol.-% des Fertigproduktes unterhalb 360 °C bei der Siedeanalyse überdestillieren.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß Dieselöl mit hoher Zündwilligkeit nach einem einfachen und wirtschaftlichen Verfahren hergestellt werden kann. Durch die erfindungsgemäßen Hydrierbedingungen werden die in vorraffinierten Dieselöl-Fraktionen enthaltenen Aromaten zu Naphthenen hydriert, obwohl die vorraffinierte Dieselöl-Faktion noch Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff in Form organischer Verbindungen enthält. Durch Variation des Plattingehaltes, des Druckes und der Reaktionstemperatur gelingt es, die Spaltung zu leichteren Produkten weitgehend zu unterdrücken.

130014/0048

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und den hierbei angewandten Platin-Katalysator gelingt es, auch Aromaten zu hydrieren, deren Kern an den bekannten Entschwefelungskatalysatoren, die Cobalt, Molybdän, Nickel, Wolfram oder deren Gemische enthalten, nicht hydriert wird.

Hierdurch gelingt es, die Zündwilligkeit der Dieselöle erheblich zu verbessern.

Mit Erfolg können gemäß dem Verfahren auch Destillate von Rohphenolen verarbeitet werden, die aus der Aufarbeitung von Abwässern der Steinkohle-Veredelung stammen. Die Hydrierprodukte hieraus sieden vornehmlich unterhalb des Siedebeginns des Dieselöls.

Die Erfindung ist in den Zeichnungen beispielsweise und schematisch dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Fig. 1 Eine Ausführungsform der Erfindung nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 6

Fig. 2 Eine Ausführungsform der Erfindung nach den Ansprüchen 1, 4, 5, 7 und 8

Es bedeuten:

1 Einsatzprodukt; 2 (erster) Reaktor; 3 (zweiter) Reaktor; 4 Co-, Ni-, Mo-, W-Katalysator; 5 Edelmetall, Ni-Katalysator; 6 Zufuhr Wasserstoff; 7 Abscheider; 8 Waschkolonne; 9 Stripperkolonne; 10 Fraktionierkolonne und 11 Abzug Dieselöl.

Beispiel

Ein Teerdestillat aus der Vergasung von Steinkohle unter Druck mit Sauerstoff hat folgende Charakteristik:

-A-
70

2935191

Dichte g/l	0,996
Siedebereich °C	193 - 452
Elementar-Analyse Gew.-%:	H 8,79
	C 84,9
	O 4,79
	S 0,45
	N 1,17

Dieses Teerdestillat wird in der in der Abbildung 1 dargestellten Anlage unter folgenden Bedingungen an einem Nickel-Molybdän-Katalysator, dessen Träger aus Aluminiumoxid besteht, unter folgenden Bedingungen hydrierend raffiniert:

Druck bar	140
H_2 -Partialdruck, bar	120
Temperatur °C	ein 285
	aus 393
Katalysator-Belastung kg/l·h:	
Teerdestillat	0,5
Kreislauf-Öl	0,25
Kreislaufgas m^3 /t	1200

Man erhält dann aus 1000kg der Teerfraktion:

Otto-Kraftstoff, Siedende 166 °C	229 kg
Dieselöl-Komponenten, über 166 °C	731 kg
Gas und Verluste	<u>90 kg</u>
	1050 kg

bei einem Wasserstoff-Verbrauch von 5 Gew.-%. Das Hydrier-Raffinat hat folgende Zusammensetzung:

Dichte g/l	0,890
Bromzahl g/100 g	unter 2
Siedebeginn °C	<u>166</u>

130014/0048

11 2935191

50 Vol.-% °C	270
90 Vol.-% °C	368
Flammpunkt °C	62
Conradson-Test Gew.-%	0,02
Cetan-Zahl	33
Elementar-Analyse Gew.-%:	
	H 11,3
	C 88,8
	O 0,65
	S < 0,05
	N < 0,2
Konstitutions-Analyse:	
	C aliphatisch % 27,5
	C naphthenisch % 37,5
	C aromatisch % 35

Erfindungsgemäß wird das Hydrierraaffinat über einen Platin-Katalysator nachraffiniert, der 1,6 Gew.-% metallisches Platin auf einem Träger enthält. Die Bedingungen sind folgende:

Druck bar	160
Temperatur °C	ein 360
	aus 380
Katalysator-Belastung kg/l·h	2,5
Wasserstoff m ³ n/t	500

Man erhält ein Hydrierraaffinat folgender Charakteristik, nach dem Strippen von Gasen:

Dichte g/l	0,855
Bromzahl g/100 g	0,2
Siedebeginn °C	166
50 Vol.-% °C	236
90 Vol.-% °C	370
Flammpunkt °C	61
Conradson-Test Gew.-%	unter 0,01
Cetan-Zahl	46

13001470048

ORIGINAL INSPECTED

-8-
12 2935191

Elementar-Analys Gew.-%: H 13,4
C 86,5
O < 5 ppm
S < 5 ppm
N 10 ppm

Konstitutions-Analyse: C aliphatisch % 36,6
C naphthenisch % 55,5
C aromatisch % 7,9

Die Katalysator-Lebensdauer ist trotz der Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff im Einsatz überraschend gut.

Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wird das nach dem Ausführungsbeispiel erhaltene Hydrierraflinat mit einer Cetan-Zahl von 33 unter den angeführten Bedingungen unter einem Gesamtdruck von 180 bar, entsprechend einem Wasserstoff-Partialdruck von 160 bar, hydriert. Trotz Erhöhung des Druckes änderte sich nichts an der Zusammensetzung des Hydrierraflinats. Erhöht man unter Beibehaltung des Drucks von 140 bar die Austritts-Temperatur auf 424 °C, so fällt die Ausbeute der Dieselöl-Komponente über 166 °C von 731 kg auf 680 kg und die Cetan-Zahl steigt geringfügig von 33 auf 34.

130014/0048

-13-
Leerseit

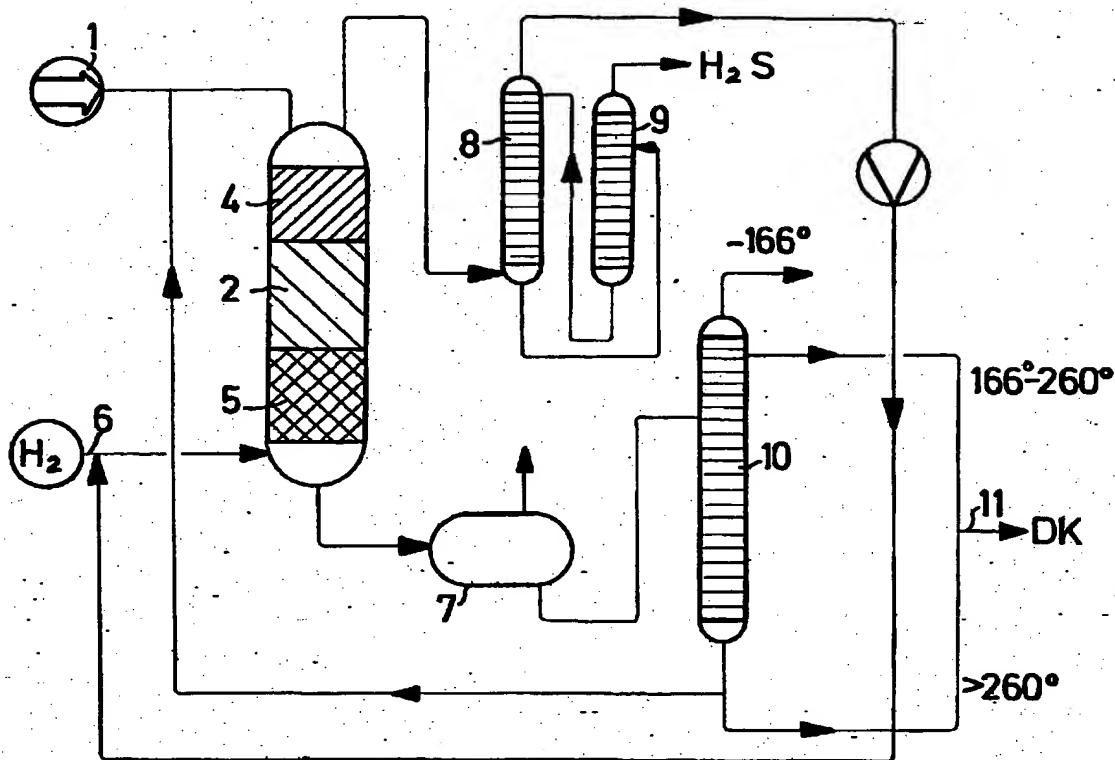
-15-

2935191

Nummer:
Int. Cl. 3:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

29 35 191
10 G 45/00
31. August 1979
2. April 1981

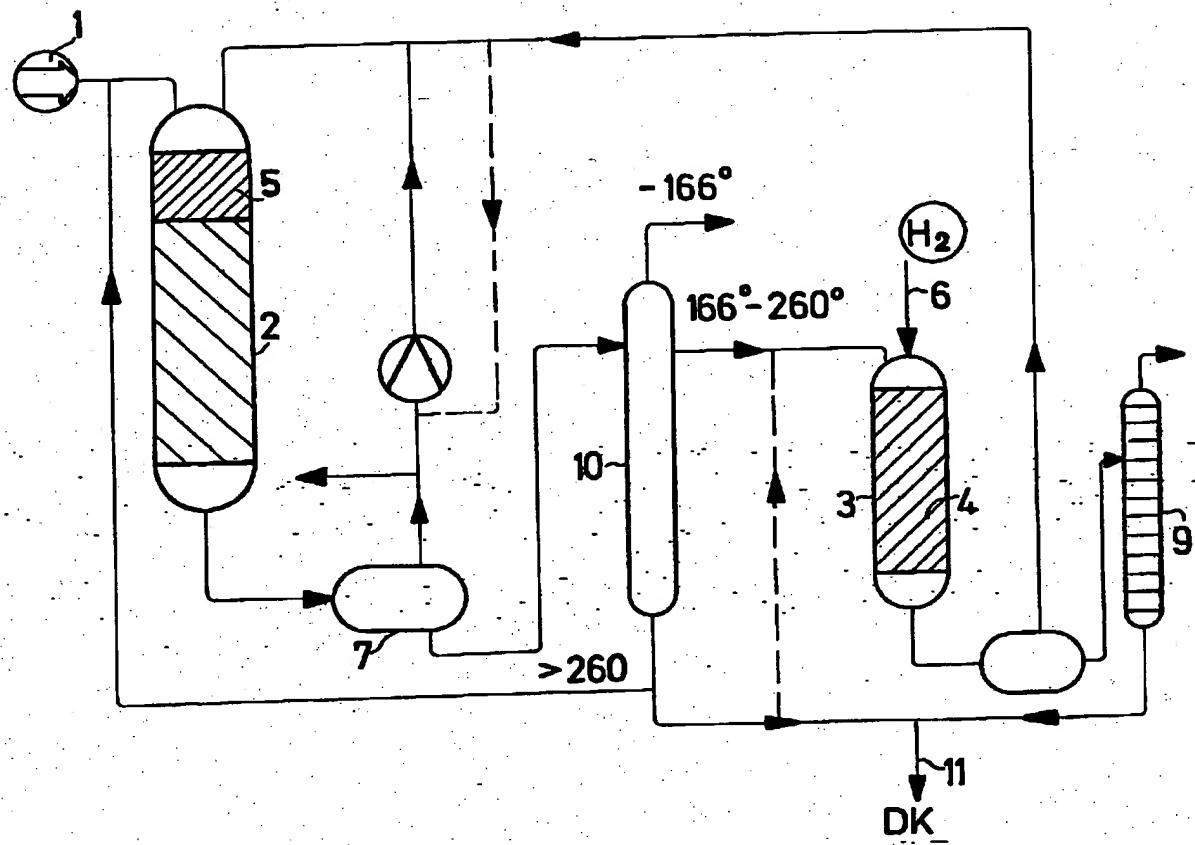
Fig.1



130014/0048

ORIGINAL INSPECTED

Fig. 2



130014/0048